

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111107

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 5/18

C08L 67/02

(21)Application number : 07-265775

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 13.10.1995

(72)Inventor : TERADA SHIGENORI
TAKAGI JUN

(54) BIODEGRADABLE FILM OR SHEET AND BIODEGRADABLE PLASTIC MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable plastic film or sheet excellent in impact resistance and to obtain a biodegradable molding undergoing no change in shape even under high-temperature and high-humidity conditions.

SOLUTION: This film or sheet essentially consists of a polylactic acid polymer and a biodegradable aliphatic polyester having a glass transition point of 0° C or below. It is thermoformable and has a content of the biodegradable aliphatic polyester of 7-60 pts.wt. per 100 pts.wt. polylactic acid polymer. A biodegradable plastic molding is obtained from the above film or sheet.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111107

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04	L P D		C 0 8 L 67/04	L P D
C 0 8 J 5/18	C F D		C 0 8 J 5/18	C F D
C 0 8 L 67/02			C 0 8 L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-265775	(71) 出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月13日	(72) 発明者	寺田 滋憲 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社社長浜工場内
		(72) 発明者	高木 潤 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社社長浜工場内
		(74) 代理人	弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 生分解性フィルムあるいはシート、および、生分解性プラスチック成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れた生分解性のプラスチックフィルムあるいはシートを提供することにある。また、高温高湿下でも形状変化を生じない生分解性の成形品を提供する。

【解決手段】 少なくとも、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点T_gが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックフィルムあるいはシート。および、少なくとも、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点T_gが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルの含有量は前記ポリ乳酸系重合体100重量部に対して7～60重量部である熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシート。前記の熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシートから成形された生分解性プラスチック成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点T_gが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックフィルムあるいはシート。

【請求項2】 少なくとも、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点T_gが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルの含有量は前記ポリ乳酸系重合体100重量部に対して7～60重量部である熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシート。

【請求項3】 請求項2記載の熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシートから成形された生分解性プラスチック成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はポリ乳酸系重合体と生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックフィルムあるいはシートと、熱成形に使用される生分解性プラスチックフィルムあるいはシートと、前記熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシートから成形された生分解性プラスチック成形品に関する。

【0002】

【従来の技術、および、発明が解決しようとする課題】従来のプラスチック製品の多く、特にプラスチック包装材は使用後すぐに棄却されることが多く、その処理問題が指摘されている。一般包装用プラスチックとして代表的なものとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニルなどがあげられる。

【0003】しかし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートは燃焼時の発熱量が高く、焼却処理中に燃焼炉を痛める恐れがある。また、ポリ塩化ビニルは自己消火性のため燃焼することが困難である。このため、上記プラスチック製品は埋立処理されることが多いが、その化学的、生物学的安定性のためほとんど分解せず残留し、埋立地の寿命を短くするなどの問題をおこしている。

【0004】このため燃焼熱量が低く土壤中で分解し、かつ、安全である生分解性プラスチックが望まれ、多くの研究がなされている。その一例としてポリ乳酸がある。ポリ乳酸は燃焼熱量はポリエチレンの半分以下であり、土中・水中では自然に加水分解が進行し、次いで微生物により無害な分解物となる。

【0005】ところが、ポリ乳酸を使用したフィルムあるいはシートは脆く耐衝撃性に劣るため、實際上、使用できる分野が限られてしまう。また、ポリ乳酸を使用したフィルムあるいはシートを成形して得られる成形品は高温高湿に放置されていると変形してしまう、すなわち、耐湿熱性が満足するものでない。このために、さら

に使用できる分野が限られてしまう。

【0006】そこで、本発明の目的は耐衝撃性に優れた生分解性のプラスチックフィルムあるいはシートを提供することにある。また、高温高湿下でも形状変化を生じない生分解性の成形品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、少なくとも、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点T_gが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックフィルムあるいはシートである。異なる本発明の要旨は、ポリ乳酸系重合体とガラス転移点T_gが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルの含有量は前記ポリ乳酸系重合体100重量部に対して7～60重量部である熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシートである。さらに、異なる本発明の要旨は、請求項2記載の熱成形用生分解性プラスチックフィルムあるいはシートから成形された生分解性プラスチック成形品である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において述べているフィルムあるいはシートは、特に違いがあるものではなく、置き換えて使用することができる。

【0009】ポリ乳酸は乳酸の構造単位がL-乳酸であるポリL-乳酸、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸さらにはL-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリDL-乳酸がある。またこれらの混合体もある。

【0010】重合法としては縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸またはD-乳酸あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持ったポリ乳酸を得ることができる。

【0011】また、開環重合法では乳酸の環状2量体であるラクチドから、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを任意に混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつポリ乳酸を得ることができる。

【0012】分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用できる。重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては6万から100万であり、この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る。

【0013】ポリ乳酸はそのままでは脆く、無延伸フィルムは耐衝撃性に劣る。従って、従来使用されているポリオレフィン系、PET系およびポリ塩化ビニル系フィルムやシート等にかわる包装用フィルムや成形用シート

としては使用しにくい。また、ポリ乳酸の熱成形品は前述した従来使用されている成形用シートを使用した熱成形品より耐湿熱性が劣る。

【0014】本発明ではポリ乳酸にガラス転移点 T_g が 0°C 以下、より好ましくは -20°C 以下である生分解性脂肪族ポリエステルを混合することによって耐衝撃性を付与する。ガラス転移点 T_g が 0°C を越えると、耐衝撃性向上の効果を発現しない場合が多い。脂肪族ポリエステル以外の生分解性ポリマーをポリ乳酸と混合させた後、溶融押し出しして得られるシートは表面に凹凸を生じ、外観が極めて不良なシートであり実用的でない。

【0015】本発明に使用される生分解性脂肪族ポリエステルとしてはポリ乳酸系重合体を除く生分解性脂肪族ポリエステル、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生成される脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

【0016】脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮合重合して得られる。必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。

【0017】環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーである ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等が代表的に挙げられ、これらから1種類以上選ばれて重合される。

【0018】合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。

【0019】菌体内で生成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスを始めとする菌体内でアセチルコエンチームA（アセチルCoA）により生成される脂肪族ポリエステルが知られている。この脂肪族ポリエステルは、主にポリ- β -ヒドロキシ酪酸（ポリ3HB）であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、吉草酸ユニット（HV）を共重合し、ポリ（3HB-co-3HV）の共重合体にすることが工業的に有利である。HV共重合比は一般的に0~40%である。さらに長鎖のヒドロキシアリカノエートを共重合してもよい。

【0020】フィルムあるいはシートの製膜方法を説明する。まず、ポリ乳酸と生分解性脂肪族ポリエステルの混合は同一の押出機にそれぞれの原料を投入して直接シ

ートを作製する方法、あるいは、一旦ストランド形状に押し出してペレットを作製した後、再び押出機にてシートを作製する方法がある。いずれも、押出機中での分解による分子量の低下を考慮しなければならない。ポリ乳酸と生分解性脂肪族ポリエステルとを均一に混合させるには、後者の方が好ましい。

【0021】ポリ乳酸と生分解性脂肪族ポリエステルの十分に乾燥、水分を除去した後、押出機で溶融する。ポリ乳酸と生分解性脂肪族ポリエステルとの混合物の溶融押出温度はL-乳酸とD-乳酸の組成比、使用する生分解性脂肪族ポリエステルの融点、および、混合比率を考慮して、適宜選択する。通常、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が選択される。

【0022】シート状に溶融成形されたポリマーは、回転するキャストドラム（冷却ドラム）に接触させて急冷するのが好ましい。混合するポリマーの性質と割合にもよるが、キャストドラムの温度は 60°C 以下が適当である。これより高いとポリマーがキャストドラムに粘着し、引き取れない。

【0023】得られたシートから熱成形により成形品を得るには、シートを赤外線ヒータ、熱板ヒータ、熱風などにより成形温度に予熱し熱成形する。予熱温度はポリ乳酸のガラス転移点である 60°C から 90°C の範囲内で予熱を行う。予熱温度が 60°C 以下ではシートが柔らかくならず成形が困難であり、 90°C 以上では予熱中にシートに白化やムラ等が発生し、外観の良好な成形品が得られない。

【0024】熱成形の方法としては真空成形法、圧空成形法、雄雌型成形法、成形雄型に沿ってシートを変形した後に成形雄型を拡張する方法等がある。シートの厚さは通常の熱成形に使用できる程度の厚さであればよく、通常、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲である。

【0025】しかし、本発明に使用されるガラス転移点 T_g が 0°C 以下である生分解性脂肪族ポリエステルの多くは結晶性が高く、配合量が多いと成形が困難となる。すなわち、生分解性フィルムあるいはシートからなる本発明の成形品は、生分解性脂肪族ポリエステルの含有量が少ないと耐衝撃性の改善が不十分であり、含有量が多いと熱成形が行ないにくい。

【0026】具体的には、生分解性脂肪族ポリエステルの前記ポリ乳酸系重合体100重量部に対する含有量は7~60重量部であることが好ましい。7重量部未満では耐衝撃性の改善が不十分であり、60重量部を越すと熱成形が行ないにくい。同様に、耐湿熱性も7~60重量部であることが好ましい。

【0027】本発明の生分解性フィルム、シートおよび成形品は、ポリ乳酸および生分解性脂肪族ポリエステルからなり、自然環境中で分解する。一般的に、脂肪族ポリエステルはポリ乳酸より分解速度は速いので、脂肪族ポリエステル含有量が多いと分解速度が速くなる。すな

わち、ポリ乳酸および生分解性脂肪族ポリエステルとの混合比を適宜選択することで、分解速度を調整することができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は限定されない。なお、実施例中に示す測定、評価は次に示すような条件で行った。

【0029】(1) ガラス転移点T_g

示差走査熱量計DSC-7 (パーキンエルマー社製) を

Tダイ リップ幅: 200mm、リップギャップ: 0.6mm

スクリュースフルフライト、L/D: 25

押出温度 180~240℃

評価は以下の通りである。

【0032】

○ 優れている

△ シート表面に若干の凹凸があるが実用範囲以上

× シート表面の凹凸が大きく実用範囲以下

(3) 耐衝撃性

高速衝撃試験機HTM-1型 ((株) 島津製作所製) を用い、耐衝撃性を測定した。100mm×100mmに切り出したシートをクランプで固定し、フィルム中央に落垂で衝撃を与え、そのエネルギーを読みとる。測定温度は23℃、落垂の落下速度は3m/秒である。エネルギーが大きいほど耐衝撃性に優れる。

【0033】(4) 熱成形性

三和興業社製熱成形機(PLAVAC-FE36PH型)に150mm×150mmに切り出したシートをクランプし、赤外線ヒーターで成形温度(60~90℃)に予熱した後、金型をシートの下から持ち上げ、次いで金型内を真空にして成形を行った。図1に使用した金型の断面図(A)と底面図(B)を示す。図1に示す金型は底面が四角形の比較的浅いカップである。

【0034】評価は

○ 良好に成形可能

△ 成形後、僅かに収縮したが実用範囲内

× 成形不可能

とした。

【0035】(5) 耐湿熱性

上述した(4)熱成形性で作成した熱成形品を、温度60℃、相対湿度80%の恒温恒湿器に24時間放置して、形状の変化を観察した。評価は

○ 変形していない

△ 若干、変形しているが実用範囲内

× 変形が大きく実用範囲外

とした。

【0036】(実験例1) L-乳酸からなる構造単位とD-乳酸からなる構造単位の割合がおよそ98:2でガラス転移点58℃、融点175℃、重量平均分子量24

を用い、フィルムサンプル10mgをJIS-K7122に基づいて、昇温速度10℃/分で昇温したときのサーモグラムからガラス転移点を求めた。

【0030】(2) 押出シートの外観

30mmφ小型単軸押出機を用い、Tダイより溶融押し出し、約200μmのシートを作製し、その外観を評価した。作製条件は次の通りである。

【0031】

万のポリ乳酸重合体を30mmφ単軸エクストルーダーにて210℃でTダイより押し出し、キャストイングロールにて急冷して厚み200μmのシートを得た。得られたシートを試料N○1として上記テストを行い、その結果を表1に示す。

【0037】(実験例2) ポリカプロラクトンから作られるガラス転移点T_gが60℃のブラクセルH7 (ダイセル化学工業(株)社製) を乾燥した。さらに、実験例1で使用したポリ乳酸系重合体100重量部に、上記ブラクセルH7を20重量部を混合溶融した後、ストランド形状に押し出してペレットを作製した。

【0038】得られたペレットを溶融押し出して、厚さ200μmのシートを作製した。得られたシートを試料N○2として上記テストを行い、その結果を表1に示す。

【0039】(実験例3~5) 主に1,4-ブタンジオールとコハク酸の縮合体であるガラス転移点T_g-30℃であるバイオノーレ#1010 (昭和高分子(株)社製)、変成デンプンと変成エチレン酢酸ビニル共重合体の混合物でガラス転移点T_gが20℃であるマタービーAT05H (ノバモント社製)、および、クロロホルム中での固有粘度が約1.3で、ガラス転移点T_gが37℃であるポリグリコリドを用いて、実験例2と同様にして厚さ200μmのシートを作製した。得られたシートを試料N○3~5として上記テストを行い、その結果を表1に示す。

【0040】(実験例6~10) 主に、1-4ブタンジオールとコハク酸およびアジピン酸の縮合体であるガラス転移点T_g-45℃であるバイオノーレ#3010 (昭和高分子(株)社製)の含有量を、ポリ乳酸重合体100重量部に対して、5, 10, 20, 50, 70重量部として、実験例2と同様にして厚さ200μmのシートを作製した。得られたシートを試料N○6~10として上記テストを行い、その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

試料 No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリ乳酸 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脂肪族ポリエステル	名 称	-	ブラクセル H7	ビオノーレ #1010	マタービー AT05H	ポリグリ コリド	ビオノーレ #3010	同 左	同 左	同 左
	Tg(℃)	-	-60	-30	20	37	-45	-45	-45	-45
	重量部	-	20	20	20	20	5	10	20	50
押出シート の外 観	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
耐 衝 撃 性 (kgf・mm)	9	43	31	-	10	15	28	39	68	80
熱 成 形 性	○	○	○	-	○	○	○	○	△	×
耐 湿 熱 性	×	△	○	-	×	×	△	○	○	-
総 合 評 価	シ ー ト	×	○	○	×	×	△	○	○	○
	成 形 品	×	△	○	×	×	×	△	○	×

表1にはテスト結果と合わせて、シートと成形品の総合評価を示した。評価は

- 良好
 - △ 実用範囲内
 - ×
- 実用範囲外とした。

【0042】尚、ブラクセルH7、ビオノーレ#1010、ポリグリコリドおよびビオノーレ#3010は生分解性脂肪族ポリエステルであり、マタービーAT05Hは生分解性であるが脂肪族ポリエステルではない。

【0043】ポリ乳酸系重合体とガラス転移点Tgが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルとからなる生分解性プラスチックシートである試料No2, 3, 6~10はシートの外観および耐衝撃性に優れている。特に、耐衝撃性は生分解性脂肪族ポリエステルの含有量が10重量部を越すと優れていることが分かる。

【0044】また、ポリ乳酸系重合体100重量部に対して、上記ガラス転移点Tgが0℃以下である生分解性脂肪族ポリエステルを7~60重量部含有する生分解性プラスチックシートである試料No2, 3, 7~9から得た熱成形品は耐衝撃性、熱成形性および耐湿熱性に優れており、試料No2, 3, 7~9が熱成形用生分解性プラスチックシートに適していることがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明は耐衝撃性に優れたプラスチックフィルムあるいはシート、および、高温高湿下でも形状変化を生じないプラスチック成形品を提供できるので、ポリ乳酸を使用した生分解性プラスチック製品の利用分野を広げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱成形性のテストで使用される金型の断面図(A)と底面図(B)。

【図1】

